

DERWENT-ACC-NO: 1987-224275

DERWENT-WEEK: 198732

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Rapid curing spray type refractory compsn. -  
contains basic refractory aggregate, sulphuric acid and  
aluminium sulphate binder

PRIORITY-DATA: 1985JP-0287962 (December 23, 1985) , 1985JP-0278962  
(December  
23, 1985)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
JP 62148377 A	July 2, 1987	N/A
005 N/A		

INT-CL (IPC): C04B035/66

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 62148377A

BASIC-ABSTRACT:

The refractory compsn. comprises 100 wt. pts. basic refractory  
aggregate,  
0.1-10 wt. pts. powdery sulphamic acid, and 0.1-10 wt. pts. Al-  
sulphate, as  
binder. Al-sulfate/sulfamic acid is 1/10 to 7/1 wt. ratio.

USE - for hot-or cold-repairing of industrial furnaces by spraying.  
Good  
bondability at the start of spraying and can be applied in thick  
section  
without spallings during spraying.

**BEST AVAILABLE COPY**

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-148377

⑪ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)7月2日

C 04 B 35/66

N-7158-4G

審査請求 有

発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 急硬性吹付耐火組成物

⑮ 特 願 昭60-287962

⑯ 出 願 昭60(1985)12月23日

⑰ 発 明 者 寄 田 栄 一 岡山市山崎312-104  
⑰ 発 明 者 杉 本 弘 之 備前市伊部1931  
⑰ 発 明 者 桐 山 広 志 備前市東片上660  
⑱ 出 願 人 品川白煉瓦株式会社 東京都千代田区大手町2丁目2番1号  
⑲ 代 理 人 弁理士 曾我 道照 外3名

明 細 書

1. 発明の名称

急硬性吹付耐火組成物

2. 特許請求の範囲

1. 塩基性耐火骨材100重量部に結合剤として粉体のスルファミン酸を0.1~10重量部及び粉体の硫酸アルミニウムを0.1~10重量部添加してなる急硬性吹付耐火組成物。

2. 結合剤の硫酸アルミニウム/スルファミン酸重量比が1/10~7/1である特許請求の範囲第1項記載の急硬性吹付耐火組成物。

3. 可塑剤を0.1~5重量部添加してなる特許請求の範囲第1項記載の急硬性吹付耐火組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は工業窯炉の熱間補修あるいは冷間補修に用いる吹付耐火組成物(以下、単に「吹付材」と記載する)に関する。

〔従来の技術〕

工業窯炉の炉寿命を延長する目的の熱間吹付補

修が広く行なわれてきている。特に、転炉、取鍋、電気炉、脱ガス装置等の製鋼容器では熱間吹付補修が幅広く実施されており、炉寿命の安定化及び延長に大きく貢献している。また、一方ではタンディッシュの被覆材として冷間または熱間で内張りれんが上に吹付けを行ない、内張りれんがの損傷を防止すると共にタンディッシュ内に残る殘鋼を取り易くするといった目的で使用されている。

これらの吹付材に用いられる結合剤としては珪素酸ナトリウムまたは珪酸カリウム等の各種珪酸アルカリ金属塩、硼酸ナトリウム、硼酸カリウム等の硼酸アルカリ金属塩あるいはリン酸ナトリウム、リン酸カリウム等のリン酸アルカリ金属塩が挙げられる。中でも珪酸アルカリ金属塩及びリン酸アルカリ金属塩が広く使用されている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかし、これらの結合剤を使用すると、結合剤中のSi、P、B等により溶鋼が汚染される等の問題点がある。すなわち、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ は低温で揮発せず、溶鋼中にSi、P、B

として存在して溶鋼を汚染することになる。このような汚染を防止するために、硫酸塩系の結合剤が使用されている。例えば特開昭52-40511号公報には、硫酸アルミニウム $[Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O]$ 、 $Ca(OH)_2$ 及びベントナイトを組み合わせた結合剤系が提案されている。この結合剤系は硫酸アルミニウムと $Ca(OH)_2$ が反応して $CaSO_4$ を生成することにより急硬性が得られることが上述の特開昭公報に開示されている。また、特開昭58-208169号公報には、マグネシア系耐火物粒子に結合剤としてスルファミン酸 $(NH_2SO_3H)$ を添加した耐火組成物が提案されている。更に、この耐火組成物には中間温度域 $(800 \sim 1200^\circ C)$ での物理性状を改善するために硼酸を、また製鋼温度付近での機械的、化学的性質を高めるための焼結助剤として $Cr_2O_3$ 及び $Ca(NO_3)_2$ 等が添加できることが開示されている。硫酸塩は低温で昇華するため、硫酸塩、リン酸塩及び硼酸塩より溶鋼を汚染する確率が少ない利点をもつ。

ましいものではない。マグネシア粉体とスルファミン酸の混合物を $1000^\circ C$ の炉壁に吹付けの実験を行なったが、ずり落ち、剥離が著しく、吹付施工体の形成ができなかった。

本発明の目的はSi、P及びBを含まない結合剤を用い且つ吹付施工に必要な急硬性を有する吹付材にある。

#### 【問題点を解決するための手段】

従って、本発明は塩基性耐火骨材100重量部に結合剤として粉体のスルファミン酸を0.1～10重量部及び粉体の硫酸アルミニウムを0.1～10重量部添加してなる吹付材を提供するにある。

#### 【作 用】

本発明吹付材は各種工業炉に使用できる常温から高温領域にわたって接着性の良い吹付材である。

本発明に用いる塩基性耐火骨材としては天然マグネシアクリンカー、海水マグネシアクリンカー、電融マグネシア、合成ドロマイトクリンカー、天

しかし、特開昭52-40511号公報に開示された耐火組成物は硬化性に優れるものの、 $300^\circ C$ 以上の温度での炉壁への吹付では接着性が極端に悪くなり脱落が著しくなる。更に、 $500^\circ C$ 以上の温度の炉壁に対してはほとんど接着しないといった欠点がある。一方、特開昭58-208169号公報に開示された耐火組成物について種々の実験を行なったが、所望の急硬性が得られないことが判明した。例えば、マグネシアとスルファミン酸を $100/1 \sim 100/10$ の種々の配合を作り、これに10%の水を添加すると、反応して発泡はするものの、24時間室温で放置しても明確な硬化は得られなかった。通常、リン酸等の液体の強酸とマグネシアは激しく反応し、急激に硬化を起こすが、スルファミン酸は粉体であり且つ溶解速度が遅いために液状の強酸と異なった挙動を示すものと考えられる。

吹付材にとって硬化が遅いことは、吹付施工時に炉壁で流下し易く、それによって施工体の保形ができず、ずり落ち、剥離の原因となるために好

然ドロマイトクリンカー、スピネルクリンカー、クロム鉱、更に各種塩基性れんが屑すなわちマグクロれんが屑、マグネシアれんが屑、マグネシアカーボンれんが屑、マグドロれんが屑等が使用できる。これらの骨材の粒度は通常用いられている吹付材の粒度が適用できる。

結合剤としてはスルファミン酸 $(NH_2SO_3H)$ 及び硫酸アルミニウムを用いる。スルファミン酸は溶解性のない非揮発性の粉体であり、非常に取り扱い易い粉体である。この水溶液はpH約1(0.1モル/l、 $20^\circ C$ )の強酸性を示すが、マグネシアクリンカーや $Ca(OH)_2$ のような塩基性材料と反応しても急硬性が得られない。直ぐに反応が生じてガスを発生するものの24時間放置後も明確な硬化性は得られない。

従って、上述の如くスルファミン酸を塩基性骨材に単味で添加して吹付施工を行なった時には、施工体の保形性が悪く、常温においても、高温においても流下あるいは脱落し、非常に接着性が悪い。従って、塩基性骨材にスルファミン酸を単味

で添加しても吹付材の結合剤として利用するには致命的な欠点がある。しかし、高温壁への接着開始時の接着性は硫酸アルカリ金属塩またはリン酸アルカリ金属塩と同程度に優れた性質を有している。この点に着目し、スルファミン酸の高温接着性を生かし、且つ急硬性を付与し、吹付施工体を形成することができるように種々検討した結果、硫酸アルミニウムの添加により優れた急硬性が得られることが判明した。硫酸アルミニウムは優れた凝集剤として水処理剤等に使用されている。しかし、硫酸アルミニウムを単独で結合剤として使用しても、塩基性骨材との硬化性は良好であるものの、高温壁への接着性は得られず、熱間補修用吹付材への利用は不可能であった。

本発明は吹付材の結合剤としてスルファミン酸と硫酸アルミニウムを併用することにより高温接着性に優れ且つ保形性の得やすい急硬性を有する結合剤系を提供することができる。

硫酸アルミニウムは  $Al(SO_4)_3 \cdot xH_2O$  で表示される。純粋な硫酸アルミニウムには無水物と

水合物があるが、工業製品としては  $Al_2O_3$  含有量 14% 以上、15% 以上または 17% 以上のものが市販されている。いずれの硫酸アルミニウムをも使用することができるが、本発明においては  $Al_2O_3$  固形分 17% 以上 [ $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$  相当品] の硫酸アルミニウムを使用した。

粉体のスルファミン酸及び粉体の硫酸アルミニウムの添加量はそれぞれ 0.1～10 重量部であり且つ硫酸アルミニウム／スルファミン酸の粉体重量としての重量比は 1/10～7/1 の範囲が望ましい。スルファミン酸の添加量が 0.1 重量部未満では熱間炉壁に対する接着性が悪く吹付材として使用できない。また、10 重量部を超えると吹付材が多孔化し耐火性が低下するために好ましくない。硫酸アルミニウムの添加量が 0.1 重量部未満であると塩基性骨材とスルファミン酸からなる泥漿の硬化速度を速めることができないために好ましくない。また、10 重量部を超えると吹付材が多孔化するために好ましくない。硫酸アルミニウム／スルファミン酸の重量比は粉

体で 1/10 未満であると十分な硬化性が得られず好ましくない。また、該重量比が 7/1 を超えると熱間での接着性が劣るために好ましくない。

更に、本発明吹付材には吹付時の水分量の調節を容易にすることが従来より知られている可塑剤を 0.1～5 重量部添加することができる。可塑剤としては例えば各種  $SiO_2-Al_2O_3$  系粘土、 $MgO-SiO_2$  系粘土、 $Ca(OH)_2$  または CMC 及び PVA 等の有機系可塑剤を挙げることができる。可塑剤の添加配合量が 0.1 重量部未満であると可塑性が不十分でリバンドロスが多くなるために好ましくない。また、5 重量部を超えると施工水分量の増加あるいは粘土等からくる  $SiO_2$  の増加、更には有機可塑剤の燃焼による接着強度低下、組織の劣化等を生ずるために好ましいものではない。

#### 【実施例】

以下に実施例を挙げ本発明を更に説明する。

#### 実施例 1

以下の第 1 表に記載する配合割合の吹付材(本

発明品 I～V 及び従来品 I～II) を吹付試験炉の 1000℃ に加熱したマグネシアレンがパネル (10×10) の垂直面に吹付けた。

得られた結果を第 1 表に併記する。



第 1 表

(重量部)

品名			本 発 明 品					従来品	
項目	粒度mm		I	II	III	IV	V	I	II
骨材	天然マグネシアクリンカー	3~0.3	70	20	10	10	40	70	60
	天然マグネシアクリンカー	-0.3	30	40	30	40	30	30	40
	天然ドロマイトクリンカー	3~0.3		40	20				
	クロム鉱	3~0.3					30		
	ドロマイトレんが屑	3~1			40				
	マグネシア-カーボンれんが屑	3~1				50			
可塑剤	水ヒ粘土	-0.7	1				3		
	ベントナイト	-0.7		1.5				1.5	2
	Ca(OH) <sub>2</sub>	-0.3			2				2
	メチルセルローズ	-0.3				0.1			
結合剤	スルファミン酸	-0.5	2	5	2	2	1.5	2	
	硫酸アルミニウム(*1)	-0.5	1	0.5	5	7	8		2
	硼酸	-0.5						0.5	
硫酸アルミニウム/スルファミン酸重量比			0.5	0.1	2.5	3	5.3		
添加水分量(*2)			11.0	10.5	13.0	14.0	15.0	11.0	11.5
硬化時間			2分	4分	1分	1分	1分	硬化せず	1分
吹付温度(℃)			1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
接着率(%)			80	85	85	85	80	10	0
備考			接着良	接着良	接着良	接着良	接着良	脱落大	接着せず

(\*1) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>固形分17%以上品。

(\*2) 組成物を100として水を外損で添加する。

上述の第1表からも明らかなように本発明品は硬化速度が速く、水分の添加量も広く、優れた接着性を示した。すなわち、本発明品は1000℃のパネルへの接着開始時の接着性に優れ、200mmの厚肉施工を行なうことができ、接着率も高く、且つ吹付時の脱落は皆無であった。これに対し、従来品Ⅰはスルファミン酸を結合剤とした吹付材であり、接着開始時の接着性は良好であるものの、10mm程の施工体厚となった時に厚肉施工部分の保形性が悪く、崩れるようにして脱落してしまった。また、従来品Ⅱは硫酸アルミニウムを結合剤とした吹付材であるが、1000℃のパネルへの接着性は非常に悪く、吹付けると直ちに落下し、接着率は0%であった。

## 実施例2

上述の第1表に示す本発明品Ⅰ、Ⅱ及びⅢ、従来品(MgO質：珪酸ナトリウム系結合剤)をA社製40トン電気炉のスラグライン部に吹付けた。この電気炉はステンレス鋼を溶製しており、出鋼温度も1680~1700℃と高いものであった。

スラグライン部に吹付けた従来の珪酸ナトリウム系結合剤を用いたマグネシア系吹付材の施工体と本発明品Ⅰ、Ⅱ及びⅢの吹付材の施工体の特性を各チャージ毎の残存率(目測)により判定した。得られた結果を以下の第2表に記載する。

第 2 表

品名		本 発 明 品			従来品
項目		I	II	III	
残	1チャージ後	90	85	85	70
存	2チャージ後	70	85	65	30
率	3チャージ後	60	45	50	20
%	4チャージ後	50	30	30	
吹付材使用原					
単位(kg/溶鋼トン)		3.8	4.2	4.1	7.2

上述の第2表より、本発明品の吹付施工体の残存率は従来品の吹付施工体の残存率よりも優れており、吹付原単位も従来の7kg/溶鋼トンから4kg/溶鋼トンへとほぼ半減し、優れた耐火性が実証された。

[発明の効果]

特開昭62-148377(5)

本発明吹付材により吹付開始時の接着性に優れ、  
厚肉施工を行なうことができ、接着率も高く、且  
つ吹付時の脱落は皆無である吹付施工を行なうこ  
とができる。

特許出願人 品川白煉瓦株式会社

代理人 曾我道照



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☒ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☒ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**